

AB

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-150321

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

H01G 13/00

(21)Application number : 11-199891

(71)Applicant : HOKUSHIN IND INC

(22)Date of filing : 14.07.1999

(72)Inventor : KANAI KAZUMI

(30)Priority

Priority number : 10245967
10258562Priority date : 31.08.1998
11.09.1998

Priority country : JP

JP

(54) MANUFACTURE OF POLARIZED ELECTRODE FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a polarized electrode for electric double layer capacitor which is flexible and has sufficient strength even if it is thin in a simple process, by rolling an admixture of carbon fine powder and fluorine-contained resin with facing rolls into sheet-like shape.

SOLUTION: Related to adjustment of an admixture, polytetrafluoroethylene 1-50 wt.%, preferably 1-20 wt.% is added to carbon fine powder 100 pts.wt., for appropriate means. In short, in order to manufacture an admixture, a high-performance fluid-type mixer, fast shear mixer, and universal mixer, etc., are used. The admixture thus adjusted is so rolled with facing rolls especially for different peripheral speed of a roll, or a rolling process is repeated by at least a specified times, for manufacturing a polarized electrode for a electric double layer capacitor. The rolled product is used as it is for a polarized electrode, otherwise further baked as required.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

AB

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-150321

(P 2 0 0 0 - 1 5 0 3 2 1 A)

(43) 公開日 平成12年 5 月30日 (2000. 5. 30)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)	
H01G 9/058		H01G 9/00	301	A
13/00	381	13/00	381	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全4頁)

(21) 出願番号	特願平11-199891	(71) 出願人	000242426 北辰工業株式会社 神奈川県横浜市鶴見区尻手 2 丁目 3 番 6 号
(22) 出願日	平成11年 7 月14日 (1999. 7. 14)	(72) 発明者	金井 一美 神奈川県横浜市鶴見区尻手 2 丁目 3 番 6 号 北辰工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-245967	(74) 代理人	100101236 弁理士 栗原 浩之
(32) 優先日	平成10年 8 月31日 (1998. 8. 31)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-258562		
(32) 優先日	平成10年 9 月11日 (1998. 9. 11)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電気二重層コンデンサ用分極電極の製造方法を提供する。

【解決手段】 炭素微粉及び含フッ素樹脂からなる混和物をシート状に成形する電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法において、前記混和物を相対向するロールを用いて圧延してシート状に成形する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素微粉及び含フッ素樹脂からなる混和物をシート状に成形する電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法において、前記混和物を相対向するロールを用いて圧延してシート状に成形することを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、前記相対向するロールの周速が、異なることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2において、前記相対向するロールの周速の比が、1:1.01~100であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法。

【請求項4】 請求項3において、前記相対向するロールの周速の比が、1:1.1~10であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法。

【請求項5】 請求項1~4の何れかにおいて、前記相対向するロールを用いた圧延を複数回繰り返すことを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法。

【請求項6】 請求項5において、前記相対向するロールの周速の比が異なる異速圧延と、周速の比が同一の等速圧延とを組み合わせることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法。

【請求項7】 請求項1~6の何れかにおいて、前記圧延工程を2回以上繰り返してシート状にすることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法。

【請求項8】 請求項1~7の何れかにおいて、前記圧延工程の圧延率が90%以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法。

【請求項9】 請求項8において、前記圧延工程の圧延率が50%以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法。

【請求項10】 請求項1~9の何れかにおいて、前記混和物は、前記炭素微粉に対して前記含フッ素樹脂が1~20重量%混合されていることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭素微粉及び含フッ素樹脂からなる混和物をシート状に成形した電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層コンデンサ（キャパシタ）は、小型大容量のコンデンサとして、大容量化、長寿命化の為、種々の改良がなされ、近年急速に需要が伸びている。この改良方法としては、耐亀裂性や破壊性を改良するために、活性炭とペーストの粘調度を与えるのに十分な量の電解質及び必要に応じてポリテトラフルオ

ロエチレンのバインダーとの混合物よりなるカーボンペースト電極が提案されている（特公昭53-7025号公報）。かかるカーボンペースト電極は、可撓性であり、耐亀裂性や耐破壊性は有するものの、形状保持性が小さく、その使用には強度を補うための特別な構造のセルを必要とし、電極の製造には複雑な工程を要した。

【0003】 更に炭素質として、活性炭繊維を使用した機械的強度が大きい電極が知られている（特公昭60-15138号公報、特公昭61-26207号公報、特公昭61-26208号公報）。しかし、繊維状のものを扱うため、これも工程が複雑であった。

【0004】 また、炭素微粉、含フッ素重合体樹脂及び液状潤滑剤からなる混和物をシート状の電極形状に成形した後、液状潤滑剤を除去し、次いで成形物を一軸又は多軸方向に延伸処理する方法によって製造する電極も提案されている（特公平7-105316号公報）。これも液状潤滑剤を除去したり、延伸をしたりとする工程が複雑であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、従来の製造方法は、何れも工程が複雑であり、十分な強度を有するシート状電気二重層コンデンサ用分極性電極を簡単に製造することはできない。

【0006】 本発明は、このような事情に鑑み、厚さを薄くしても十分な強度を有し、可撓性である電気二重層コンデンサ用分極性電極を、簡単な工程により、製造する方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決する本発明の第1の態様は、炭素微粉及び含フッ素樹脂からなる混和物をシート状に成形する電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法において、前記混和物を相対向するロールを用いて圧延してシート状に成形することを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法にある。

【0008】 本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記相対向するロールの周速が、異なることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法にある。

【0009】 本発明の第3の態様は、第1又は2の態様において、前記相対向するロールの周速の比が、1:1.01~100であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法にある。

【0010】 本発明の第4の態様は、第3の態様において、前記相対向するロールの周速の比が、1:1.1~10であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法にある。

【0011】 本発明の第5の態様は、第1~4の何れかの態様において、前記相対向するロールを用いた圧延を複数回繰り返すことを特徴とする電気二重層コンデンサ

用分極性電極の製造方法にある。

【0012】本発明の第6の態様は、第5の態様において、前記相対向するロールの周速の比が異なる異速圧延と、周速の比が同一の等速圧延とを組み合わせることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法にある。

【0013】本発明の第7の態様は、第1～6の何れかの態様において、前記圧延工程を2回以上繰り返してシート状にすることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法にある。

【0014】本発明の第8の態様は、第1～7の何れかの態様において、前記圧延工程の圧延率が90%以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法にある。

【0015】本発明の第9の態様は、第8の態様において、前記圧延工程の圧延率が50%以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法にある。

【0016】本発明の第10の態様は、第1～9の何れかの態様において、前記混和物は、前記炭素微粉に対して前記含フッ素樹脂が1～20重量%混合されていることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法にある。

【0017】本発明は、炭素微粉及び含フッ素樹脂からなる混和物をシート状に成形する際に、相対向するロールを用いて圧延し、特に、ロールの周速を異なるようにする、又は圧延工程を所定回数以上繰り返すことにより電気二重層コンデンサ用分極性電極を製造するものである。

【0018】ここで、ロールの周速の比が同一でない場合、その周速の比は、(ロール1) : (ロール2) = 1 : 1.01～1.00である。より好ましくは(ロール1) : (ロール2) = 1 : 1.1～1.0である。また、使用するロールは1台であっても良いし、複数台であっても良い。さらに、ロールは、二軸ロール、又は三軸以上の多軸ロールであってもよい。

【0019】また、ロールを用いて圧延する圧延工程を1回以上、好ましくは繰り返してシート状にすることにより、同一のコンパウンド比であれば、従来方法より、より強度が大きく、薄いシートが形成でき、コンデンサの大容量化を図ることができる。また、かかる本発明方法によると、バインダー比率を下げても十分な強度を有するシートを成形でき、コンデンサとしての性能を向上することができる。

【0020】このように圧延工程を所定回数以上繰り返す場合、ロールの周速比は同一でもよい。また、前記圧延工程の圧延率は、例えば、90%以下、好ましくは、70%以下、特に好ましくは、50%以下であるのがよい。

【0021】ここで、本発明で用いる炭素微粉体及び含

フッ素樹脂を含む混和物の調製について説明する。

【0022】炭素微粉末は、分極性電極の材料となるもので、活性炭及びカーボンブラックからなる群から選択される少なくとも一種である。活性炭は、その種類は限定されず、その粒径が、一般的には、0.1～200 μm 、好ましくは1～50 μm のものを使用する。また、比表面積が1500～3500 m^2/g 、好ましくは、2000～3000 m^2/g のものが使用される。

【0023】また、含フッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン重合体、フッ化ビニリデン重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などからなる群から選択される。

【0024】本発明では、これらの混和物を調製する際に、必要に応じて、液状潤滑剤を適量添加してもよい。なお、液状潤滑剤としては、水、アルコール、石油、ソルベントナフサ、ホワイトオイル等の液状炭化水素の他、各種潤滑剤が使用できる。

【0025】液体潤滑剤を使用してシート状成形物を成形した場合には、成形物から液状潤滑剤を加熱、抽出等の手段により除去することはいうまでもない。

【0026】混和物の調製は、炭素微粉末100重量部に対し、ポリテトラフルオロエチレンを1～50重量%、好ましくは1～20重量%添加し、適宜の手段により行う。すなわち、混和物は良好に混合して調製する必要があるが、混和物を製造するためには、対流混合、拡散混合、剪断混合などを行うことができる各種混合機を用いることができ、例えば、高性能流動式混合機、高速剪断混合機、万能混合機などを用いることができる。

【0027】なお、このように調製された混和物は上述したようにロールにより圧延して、シート状等の電極形状に成形される。この圧延成形物は、そのまま分極性電極として使用することもできるが、必要に応じてさらに焼成処理する。

【0028】かかる本発明方法で製造された電気二重層コンデンサ用分極性電極は、柔軟性、強度、加工精度、コスト等の数々の面で極めて優れた特長を有することが認められた。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、実施例および比較例をあげて本発明を更に詳しく説明するが、これらによって本発明の範囲が何ら限定されるものではない。

【0030】(実施例1)炭素微粉として粉末ヤシガラ炭(325メッシュ)70重量%、カーボンブラック(粒径40～80 μm 、表面積60～100 m^2/g)20重量%、含フッ素樹脂としてポリテトラフルオロエチレン粉末(粒径0.2 μm)10重量%を万能混合機に投入し混合した。得られた混和物をロールの周速の比が同一でないロール〔周速の比(ロール1) : (ロール

2) = 1 : 5) により圧延し、シートを得た。

【0031】(実施例2) 実施例1において万能混合機から得られた混和物を、ロールの周速の比が同一でないロール〔周速の比(ロール1) : (ロール2) = 1 : 5〕により圧延し、シート化した。このシートを更に上記のロールの周速で圧延率50%にし、圧延を1回行いシートを得た。

【0032】(実施例3) 実施例1において万能混合機から得られた混和物を、ロールの周速の比が同一でないロール〔周速の比(ロール1) : (ロール2) = 1 : 5〕により圧延し、シート化した。このシートを更にロールの周速の比が同一で圧延率50%にし、圧延を1回行いシートを得た。

【0033】(実施例4) 実施例1において万能混合機から得られた混和物を、ロールの周速の比が同一のロール〔周速の比(ロール1) : (ロール2) = 1 : 1〕により圧延し、シートを得た。

【0034】(実施例5) 実施例1において万能混合機から得られた混和物を、ロールの周速の比が同一のロール〔周速の比(ロール1) : (ロール2) = 1 : 1〕により圧延し、シートを得た。このシートを更に上記のロールの周速で圧延率50%にし、圧延を1回行いシートを得た。

【0035】(実施例6) 実施例1において万能混合機から得られた混和物を、ロールの周速の比が同一のロール〔周速の比(ロール1) : (ロール2) = 1 : 1〕により圧延し、シートを得た。このシートを更にロールの周速の比が同一でないロール〔周速の比(ロール1) : (ロール2) = 1 : 5〕の周速で、圧延率50%にし、圧延を1回行いシートを得た。

【0036】(比較例1) 実施例1において万能混合機から得られた混和物を、シート化する際、混和物をプレ

ス金型に入れ、10MPaの圧でプレスし、シートを得た。

【0037】(比較例2) 実施例1において万能混合機から得られた混和物を、ロールの周速の比が同一でないロール〔周速の比(ロール1) : (ロール2) = 1 : 5〕により圧延し、シート化した。このシートを更に上記のロール周速で、圧延率95%にし、圧延を1回行いシートを得た。

【0038】(試験例) 実施例1～6及び比較例1～2のシートを使用して以下の方法により強度、耐屈曲性、電極単位体積当たりの容量の高温下での長期信頼性を評価した。結果は表1に示す。

【0039】なお、強度は、シートから幅10mmの短冊の試料片を打ち抜き、引張り試験機にて強度測定することにより求めた。引張り速度は10cm/分とした。

【0040】耐屈曲性は、シートから幅10mmの短冊の試料片を打ち抜き、シートの両端をつかみ、1秒間に1回の割合で中央部分を90度屈曲させ、短冊が切断する回数を測定することにより評価した。

【0041】長期信頼性は、コイン型の電気二重層コンデンサを作製し評価した。直径20mmの円盤をシートから2枚打ち抜き、これをポリプロピレン製のセパレーターを介して対向させ、ステンレス鋼製キャップ及びステンレス鋼製缶から成る外装容器中にポリプロピレン製絶縁パッキングを介して一体化後、かしめ封口した。なお、封口に際し、テトラエチルアンモニウムパークロートの1モルプロピレンカーボネート溶液を注入した。このように作製した電気二重層コンデンサを用いて、70℃の高温に於ける1000時間1V連続印加時の容量変化を測定した。

【0042】

【表1】

	強度 (MPa)	屈曲回数 (回)	容量劣化率 (%) *
実施例1	0.29	500	10.8
実施例2	0.33	700	10.1
実施例3	0.35	650	10.5
実施例4	0.27	530	10.2
実施例5	0.34	800	9.5
実施例6	0.36	700	9.1
比較例1	0.03	50	15.6
比較例2	0.15	120	10.6

【0043】* 70℃、1V印加、1000時間経過後
強度 (MPa) = 最大引張力 (N) / 試験片の断面積 (mm²)

容量劣化率 (%) = [初期容量 (F) - 1000時間後容量 (F)] × 100 / 初期容量 (F)

【0044】

【発明の効果】本発明による電気二重層コンデンサ用分極性電極の製造方法によれば、十分な強度を有するシート状電極を簡便に製造することができ、このシート状電極を用いることで、機械的特性に優れ、かつ大容量、長寿命の電気二重層コンデンサを作製することが出来ると

50 いう効果を奏する。